

Влияние размера кристаллитов на температурную стабильность соединения $\text{Er}_{0.45}\text{Ho}_{0.55}\text{Fe}_2$

© Х.Я. Мулюков, И.З. Шарипов, Г.Ф. Корзникова

Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук,
450001 Уфа, Россия

E-mail: llgiz@anrb.ru

(Поступила в Редакцию 13 июля 2001 г.)

Проведено экспериментальное исследование температурной зависимости намагниченности и фазового состава соединения $\text{Er}_{0.45}\text{Ho}_{0.55}\text{Fe}_2$ в крупнокристаллическом, микрокристаллическом и субмикрокристаллическом состояниях. Обнаружено, что при нагреве в вакууме микрокристаллического порошка с размером кристаллитов $\sim 1 \mu\text{m}$ при 500 К начинается его распад на чистое железо, оксиды и нитриды входящих в состав соединения редкоземельных элементов. Такие изменения фазового состава микрокристаллического порошка при отжиге подтверждены рентгеноструктурными исследованиями. При нагреве субмикрокристаллического образца происходят только частичные изменения фазового состава. Фазовый состав крупного кристалла размером $\sim 1 \text{mm}$ при нагреве до 1080 К не изменяется. Показано, что температурная устойчивость соединения $\text{Er}_{0.45}\text{Ho}_{0.55}\text{Fe}_2$ зависит от размера кристаллита.

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований № 00-02-17723 и „Ведущая научная школа“ № 00-15-99093.

При исследовании магнитных свойств субмикрокристаллических (СМК) сплавов Fe–Nd–B, полученных кристаллизацией быстро закаленных аморфных лент, было обнаружено выделение чистого железа в процессе отжига образца [1,2]. Фазовая нестабильность в сложных соединениях наблюдалась и в других работах. Так, например, в [3,4] было показано превращение оксидов высшей валентности в оксиды низшей валентности, а также восстановление оксидов до чистого металла в процессе отжига в вакууме микрокристаллических (МК) порошков. В [5] описывается фазовое расслоение при обработке порошков сплавов в шаровой мельнице. В этих работах фазовую нестабильность объясняют влиянием интенсивной пластической деформации на кристаллическую структуру. Тогда непонятно, почему такое же явление наблюдается в процессе отжига образца с СМК-структурой, образованной при кристаллизации аморфного сплава.

С целью получения дополнительных сведений о фазовой нестабильности в сложных соединениях нами проводились исследования температурной зависимости намагниченности и фазового состава соединения $\text{Er}_{0.45}\text{Ho}_{0.55}\text{Fe}_2$ в крупнокристаллическом (КК), МК- и СМК-состояниях. Выбор объекта исследования обусловлен тем, что это соединение является ферромагнитным и в его составе имеется железо. По этой причине температурная зависимость намагниченности в данном случае может служить высокочувствительным индикатором изменения фазового состава образца.

1. Методика эксперимента

Образец с КК-структурой в форме параллелепипеда с максимальным размером 1 mm был вырезан из слитка $\text{Er}_{0.45}\text{Ho}_{0.55}\text{Fe}_2$. МК-состояние из-за чрезвычайной

хрупкости выбранного материала было получено его измельчением в агатовой ступке. Во избежание окисления измельчение порошка проводилось в этиловом спирте. Порошок с размером частиц около $\sim 1 \mu\text{m}$ был выделен седиментационным методом. Размер частиц порошка определялся на растровом электронном микроскопе JSM-840. Образцы с СМК-структурой были получены методом интенсивной пластической деформации на наковальнях Бриджмена под давлением 10 GPa при комнатной температуре.

Температурная зависимость намагниченности образцов записывалась на вакуумных автоматических магнитных весах [6] в интервале температур от 80 до 1080 К. Фазовый анализ образцов проводился на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М с компьютерной обработкой результатов.

Микроструктура СМК-образца исследовалась на просвечивающем электронном микроскопе JEM 2000EX.

2. Экспериментальные результаты

На рис. 1 приведена кривая температурной зависимости намагниченности $\sigma(T)$ КК-образца. Как видно, нагревание образца приводит к быстрому уменьшению намагниченности, которая при 570 К становится равной нулю. Отличительной особенностью данной кривой является то, что переход от ферромагнитного состояния в парамагнитное происходит резко. Кривые $\sigma(T)$, записанные при нагревании и охлаждении образца, практически совпадают, что подтверждает стабильность фазового состава КК-образца вплоть до 1080 К.

Температурная зависимость намагниченности $\sigma(T)$ МК-образца представлена на рис. 2. На этом рисунке зависимость $\sigma(T)$, полученная при нагревании образца (кривая 1), существенно отличается от соответствующей

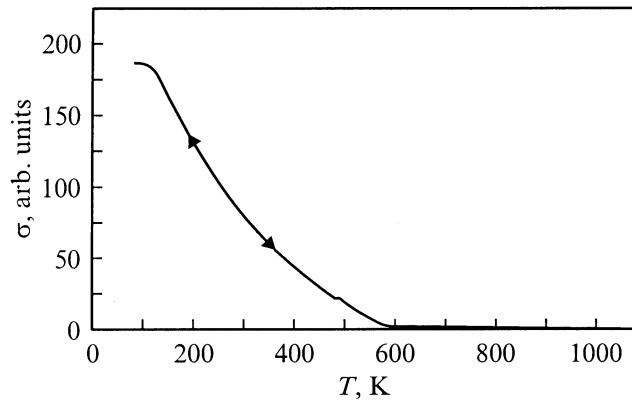


Рис. 1. Температурная зависимость намагниченности КК-образца.

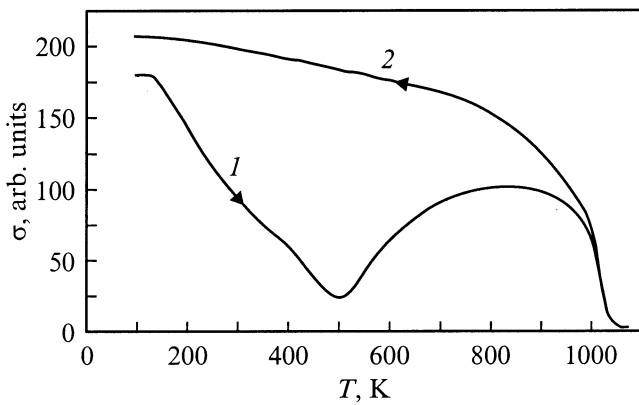


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности МК-порошка.

кривой КК-образца (рис. 1). Сначала намагниченность, как и в случае КК-образца, с увеличением температуры уменьшается, однако после 500 К она, не достигнув нуля, начинает расти. При 830 К намагниченность проходит через максимум и только при 1033 К становится равной нулю. Другой особенностью зависимости $\sigma(T)$ МК-образца является то, что ход кривой 2, записанной при охлаждении образца, значительно отличается от хода кривой 1, полученной при его нагревании. Причем кривая 2 по форме становится похожей на температурную зависимость намагниченности насыщения чистых 3d-ферромагнетиков. Кроме того, точка Кюри, определенная методом экстраполяции наиболее крутого участка кривой 2 на ось температур, совпадает с табличным значением температуры Кюри чистого железа.

Кривые $\sigma(T)$ для СМК-состояния структуры, записанные при нагревании и остывании образца, приведены на рис. 3. Кривая 1, соответствующая нагреванию образца, и в этом случае до 600 К совпадает с кривой нагрева КК-образца. При более высоких температурах намагниченность образца начинает расти, при 950 К она

достигает максимума и при 1033 К уменьшается до нуля. В данном случае рост намагниченности после 600 К не столь значителен, как на рис. 2. Кривая 2 (охлаждение) не совпадает с кривой 1 на рис. 2: она состоит из двух участков. Низкотемпературная часть практически повторяет $\sigma(T)$, записанную при нагревании образца, а высокотемпературная часть похожа на $\sigma(T)$ чистых 3d-ферромагнетиков.

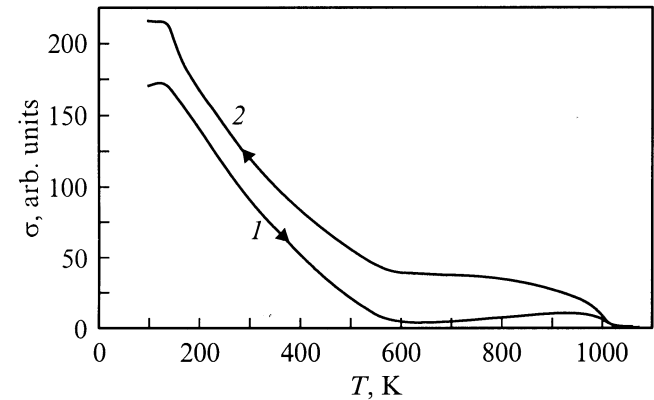


Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности СМК-образца.

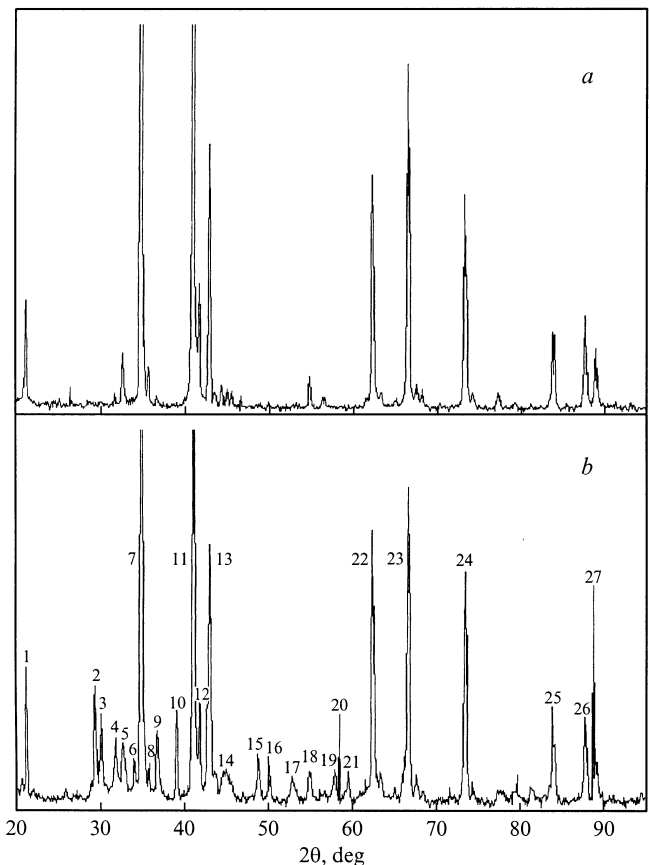


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма МК-порошка до (a) и после (b) нагрева до 1080 К.

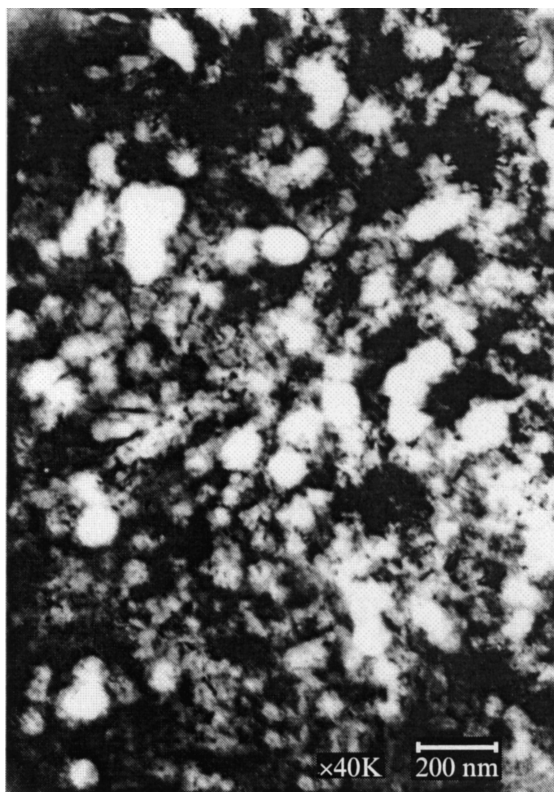


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение СМК-структуры исследуемого соединения.

На рис. 4, *a* представлена рентгеновская дифрактограмма порошка сразу после помола. Все максимумы дифрактограммы соответствуют основной фазе соединения $\text{Er}_{0.45}\text{Ho}_{0.55}\text{Fe}_2$. На дифрактограмме того же порошка, отожженного при 1080 К (рис. 4, *b*), появляется множество дополнительных пиков. Идентификация фаз, проведенная по угловому положению дополнительных максимумов, показывает, что в процессе нагрева порошка исследуемого соединения образовались чистое железо и фазы различных соединений редкоземельных (РЗ) металлов. На рис. 4, *b* дополнительные максимумы соответствуют следующим фазам: линии 2, 6, 15, 16, 19–21 — соединениями Ho_2O_3 , Er_2O_3 , линии 3, 16, 21 — ErO_2 , линии 2, 6, 15, 16, 19–21 — Ho_2N_3 , линии 4, 9 — HoN , линии 10, 16, 19, 20 — Fe_4N , линии 9 — HoFe_8 , линии 3, 9, 19, 20 — $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}$, линии 14, 16 — Fe.

Электронно-микроскопический анализ показал, что структура СМК-образца состоит из кристаллитов со средним размером менее 100 нм (рис. 5). Границы кристаллитов четко не выявляются, внутри кристаллитов видны ячейки размером порядка 10 нм.

3. Обсуждение результатов

Из приведенных экспериментальных результатов видно, что температурные зависимости намагниченности образцов в разных структурных состояниях существен-

но различаются. В частности, при нагревании МК- и СМК-образцов выше 500 К их намагниченность возрастает и проходит через максимум. Такой рост намагниченности должен быть связан с выделением новой ферромагнитной фазы с большим значением точки Кюри. Анализ хода кривой $\sigma(T)$, записанной при остывании МК-образца и соответствующей выделившейся фазе, указывает на то, что она состоит из чистого железа, потому что температура исчезновения намагниченности образца совпадает с точкой Кюри железа.

Для подтверждения этого вывода, полученного на основании магнитных измерений, были дополнительно проведены рентгенографические исследования фазового состава МК-образца. Как указывалось выше, дифрактограмма на рис. 4, *a* соответствует основной фазе сплава $\text{Er}_{0.45}\text{Ho}_{0.55}\text{Fe}_2$. Следовательно, в процессе помола изменения фазового состава исследуемого соединения не происходят.

На дифрактограмме отожженного порошка (рис. 4, *b*) хорошо видны максимумы, соответствующие новым фазам. Следует отметить, что на этой дифрактограмме имеются также максимумы основной фазы, в то время как на кривой температурной зависимости намагниченности, полученной в процессе охлаждения МК-образца от 1080 К, остатков основной фазы нет. Дело в том, что для проведения рентгенографических исследований требуется достаточно много вещества, и по этой причине образец был изготовлен из всего измельченного порошка, не разделенного на фракции с различными размерами частиц. Поэтому при нагреве образца, предназначенного для рентгеновских измерений, распад соединения происходит в мелких кристаллитах порошка, а в крупных сохраняется основная фаза. С другой стороны, наличие максимумов основной фазы на дифрактограмме удобно тем, что, во-первых, они являются реперными точками и, во-вторых, наглядно показывают, что в более крупных частицах распада соединения не происходит.

Если магнитные измерения позволили зафиксировать при нагревании МК-образца выделение только чистого железа, то рентгенографический анализ показал наличие и других фаз, образующихся в процессе распада.

Возникает вопрос: почему при нагревании МК-образца выделяется Fe? Тщательный анализ рентгеновской дифрактограммы отожженного МК-образца показал, что дифракционные максимумы, которые появились после отжига, соответствуют оксидам и нитридам различных валентностей Ho и Er, входящих в состав исследуемого соединения. Следовательно, атомы РЗ-металлов в пределах микрокристаллита обладают повышенной активностью и поэтому взаимодействуют с остаточным газом (нагрев осуществлялся в вакууме $1.33 \cdot 10^{-2}$ Па). Одной из причин такой активности, по-видимому, является то, что МК-порошок обладает развитой поверхностью, и поэтому контакт с остаточным газом приводит к интенсивному взаимодействию РЗ-металлов с кислородом и азотом. Однако при тех же условиях измерения таких взаимодействий в МК-образце не наблюдается.

С целью проверки влияния размера кристаллита на активность РЗ-атомов нами было проведено подобное исследование на образце с СМК-структурой. Поскольку после обработки материала на наковальнях Бриджмена получается монокристаллический образец, площадь поверхности его сопоставима с остаточным газом практически такая же, как и у КК-образца. Тем не менее при нагревании КК-образца до 1070 К не было обнаружено следов окисления (точность измерения намагниченности была не хуже 1%), а нагрев СМК-образца при тех же условиях сопровождается распадом исследуемого соединения с выделением значительного количества чистого железа.

Из приведенных на рис. 2 и 3 результатов следует, что в СМК-образце в отличие от МК-порошка исследуемое соединение распадается не полностью. Данный факт показывает роль свободной поверхности в процессе взаимодействия с остаточным газом. Частичный же распад СМК-образца должен быть вызван особенностями самой структуры, поскольку такая структура характеризуется значительной объемной долей границ между кристаллитами и высокой плотностью дефектов (рис. 5). Известно [7], что коэффициент диффузии по границам в нанокристаллических материалах на несколько порядков превышает коэффициент диффузии в КК-материалах. По-видимому, именно это обстоятельство приводит к облегчению диффузии атомов кислорода и азота в СМК-образец и к образованию соединений РЗ-металлов и железа с атомами этих газов.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что температурная устойчивость соединения $Er_{0.45}Ho_{0.55}Fe_2$ зависит от размера кристаллита.

Список литературы

- [1] T. Miyazaki, H. Takada, M. Takahashi. Phys. Stat. Sol. (a) **99**, 611 (1987).
- [2] Kh.Ya. Mulyukov, R.Z. Valiev, G.F. Korznikova, V.V. Stoljarov. Phys. Stat. Sol. (a), **112**, 137 (1989).
- [3] Л.Ф. Верещагин, Е.В. Зубова, К.П. Будрина, Г.Л. Апарников. ДАН СССР **196**, 4, 817 (1971).
- [4] С.С. Абсалямов, Х.Я. Мулюков. ДАН **375**, 4, 469 (2000).
- [5] А.Ye. Yermakov. Mat. Sci. Forum **179–181**, 455 (1995).
- [6] Х.Я. Мулюков, И.З. Шарипов, С.С. Абсалямов. ПТЭ **3**, 149 (1998).
- [7] H. Gleiter. Nanostruct. Mater. **1**, 1 (1992).